

コラーゲン薄膜を用いたダイレクトエタノール燃料電池¹

Direct-ethanol Fuel Cell Based on Collagen Film

横山 千尋² 摂南大学大学院理工学研究科博士前期課程

高橋 佑輔 摂南大学大学院理工学研究科博士前期課程

松尾 康光³ 摂南大学理工学部生命科学科

YOKOYAMA, Chihiro Division of Life Science, Graduate School of Science and Engineering, Setsunan University

TAKAHASHI, Yusuke Division of Life Science, Graduate School of Science and Engineering, Setsunan University

MATSUO, Yasumitsu Department of Life Science, Faculty of Science and Engineering, Setsunan University

Abstract

Fuel cells attract attention as clean next-generation energy. Direct-ethanol fuel cell (DEFC), which is one of the fuel cells, is expected to be used as portable devices because DEFC is superior in fuel safety and portability to the hydrogen fuel cell. On the other hand, a significant decrease in power density by fuel crossover has become a major issue in practical use. In this study, we have tried to create a bio-direct ethanol fuel cell (bio-DEFC) using the collagen electrolyte, which is expected to have ethanol impermeability. It was found that the ethanol crossover in the collagen film is extremely low. This result indicates that the collagen electrolyte has excellent properties as a DEFC electrolyte in the viewpoint of the ethanol impermeability. Moreover, we have fabricated the bio-DEFC using the collagen electrolyte and investigated the possibility of its power generation. As a result, we can observe the operation of the digital clock by using three cells of bio-DEFC. This result indicates that the power generation of bio-DEFC is actually possible. Furthermore, it was found that the power density of bio-DEFC strongly depends on the concentration of ethanol and that a high power density can be obtained at an ethanol concentration of 5.09 M. In addition, the condition for the optimal ethanol concentration yielding the high-power density has been also discussed.

キーワード: 燃料電池, DEFC, クリーンエネルギー, バイオマテリアル

Keywords : fuel cell, DEFC, clean energy, biomaterial¹ 【原稿受付】2020年11月9日, 【掲載決定】2021年1月25日² 【現所属】資生堂ホネケーキ工業株式会社³ 【主著者連絡先】松尾 康光 摂南大理工学研究科 email: ymatsuo@lif.setsunan.ac.jp
〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8, 摂南大学 理工学部 生命科学科

1. はじめに

よく知られているように、自然との共生を実現するため、環境負荷のないエネルギーが強く望まれている。現在のエネルギー生成は、主として化石燃料に大きく依存しているが、化石燃料からエネルギーを生む方法は燃料の消費による CO_2 の排出だけでなく、枯渇化の問題も無視できない。したがって、枯渇の恐れもなく、 CO_2 を排出せず、廃棄処理が簡便で、さらに製造時にも環境負荷を伴わない次世代エネルギーが望まれている。エネルギーの生成は現在の我々の生活には不可欠であり、エネルギー生成に使用する燃料を化石燃料からよりクリーンな燃料に代替する必要がある。これら代替エネルギーについては、太陽光エネルギー、水力発電などのさまざまな代替エネルギーに関する多くの研究が実施されている。これら代替エネルギーの一つである燃料電池もクリーンなエネルギーであり、次世代エネルギーの 1 つとして注目されている。燃料電池は水素と酸素から水を形成する化学反応から得られるエネルギーを、電気エネルギーに直接変換するエネルギーソースである⁽¹⁾。電池と名前は付いているが、リチウムイオン電池のように、他で生成された電気を単に蓄える蓄電池とは異なり、燃料電池本体で電力を生成できるため、燃料である水素があれば、半永久的に電気を生成できる。また、燃料電池は発電効率が良いことも知られており、水のみが生成されるため環境負荷も少ないことも優れた特長である。現在、燃料電池にはいくつかの種類が存在することが知られており、アルカリ形燃料電池 (AFC)⁽²⁾、リン酸型燃料電池 (PAFC)⁽³⁾、熔融炭酸塩型燃料セル (MCFC)⁽⁴⁾、固体酸化物燃料電池 (SOFC)⁽⁵⁾、プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC)⁽⁶⁾、再生燃料電池 (RFC)⁽⁷⁾、ダイレクトアルコール燃料電池 (DAFC)⁽⁸⁾、光バイオ燃料電池⁽⁹⁾ と大きく分類されている。このうち、PEMFC は室温で簡便に利用できる燃料電池として知られているが、燃料電池の心臓部である電解質には、電子は通さず、水素イオン（プロトン）だけを通すといった性質が要求されるため、高価となり、製造廃棄時にも環境負荷が伴うのが現状である。現在、水素型燃料電池の電解質として、高いプロトン伝導性を有しているナフィオンが一般的に普及しているが⁽¹⁰⁾、その分子構造内にはフッ素やスルホン酸基が含まれており、腐食性が高く、高コストの上、製造・廃棄において環境負荷を伴うといった課題も多い。ごく最近では、これらのデメリットを改善するため、この電解質を生体高分子で構成する試みも数多くなされている。例えば、コラーゲンのようなタンパク質やキチンのような多糖類は、ナフィオンと同様に加湿下においてプロトン伝導性を有することが示され、実際に燃料電池も作成されている⁽¹¹⁻¹⁵⁾。このように、生分解性をもった環境にやさしい電解質を用いる試みも実施されている。一方、燃料電池のもう一つの心臓部である「燃料」の選択も重要である。水素ガスを使用する燃料電池の場合、水素を貯蔵する設備が高価となることに加え、その運搬方法の問題や安全性などの課題も指摘されている。この燃料に関する問題を解決し、持ち運び可能となるように改良したものが、アルコールを燃料とした燃料電池である。燃料にアルコールを利用する直接アルコール燃料電池は、ダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC) とダイレクトエタノール燃料電池 (DEFC) に大別される^(9,16)。アルコール類の中で、メタノールは揮発性が高いことに加え、可燃性も高い再生不可能の燃料であるが、エタノール燃料はメタノールよりも毒性が低く、1 モルのエタノールが二酸化炭素と水に分解されるときギブスの自由エネルギーは、1 モルのメタノールの分解に比べ、623.1kJ だけ高い。さらに、エタノールはよく知られているように生物学的プロセスから生産することができる再生可能の燃料である⁽¹⁷⁾。バイオ燃料用の生物は生育時に CO_2 を吸収するため、 CO_2 を排出するだけの化石燃料とは対照的であり、次世代エネルギー燃料として

非常に魅力的である。すなわち、エタノール燃料は、水素の貯蔵と運搬方法に関する課題を克服できると考えられる。一方、ダイレクトエタノール燃料電池においても、課題はある。最大の課題は、燃料にアルコールを用いるため、アルコールが電解質膜を透過するといった燃料のクロスオーバーが生じ、出力密度が著しく低下することであり^(18, 19)、DEFC の実用化を阻む大きな課題となっている。

本論文では、ダイレクトアルコール燃料電池電解質を、エタノール透過性の低い生体高分子により代替したダイレクトエタノールバイオ燃料電池 (bio-DEFC) の作成を試み、その特性について調べた。これらの結果は、ダイレクトアルコール型燃料電池の研究・発展の一助になるとともに、次段階となる全バイオ燃料電池の創製へつながる。

2. 実験方法と DEFC の発電原理

2.1 バイオ電解質「コラーゲン」

本研究では、コラーゲン薄膜をダイレクトエタノール燃料電池の電解質として使用した。コラーゲン薄膜は新田ゼラチン社製の豚の粘膜下層である。粘膜下層は、ソーセージのケーシングとして、食品分野ではすでに利用されている。これまでの研究から、粘膜下層かならなるコラーゲン薄膜がプロトン伝導体であることはすでに知られている⁽²⁰⁾。そのプロトン伝導度は、十分に加湿した状態において、 1.0×10^{-5} S/cm 程度となることが知られており、コラーゲンのプロトン伝導はコラーゲンペプチド内またはペプチド間の OH, CO, NH 基間で形成される水架橋を経由したオキソニウムイオンの組み換えによるプロトン伝導により実現されることが知られている^(14, 20)。さらに、粘膜下層由来のコラーゲン薄膜が燃料電池電解質となることも知られている^(13, 20)。図 1 は粘膜下層由来のコラーゲン薄膜を偏光顕微鏡下において観察した写真を示している。ソーセージケーシングが簡単にねじ切ることができないことからわかるように、粘膜下層は比較的強い力学的強度をもつ。また、ソーセージケーシングを熱しても融解しないことからわかるように、優れた熱安定性も持つ。図 1 は粘膜下層の温度変化を示している。図 1 に示されるように、粘膜下層上のある 2 つの配向コラーゲン繊維間の距離 PQ は室温から 120℃まで変化しないが、130℃になると、その距離は明らかに短くなっていることがわかる。この結果は、粘膜下層が 120℃より高温では変性し、収縮することを示している。これらの結果から、粘膜下層は 120℃までは安定であり、室温で動作する燃料電池の電解質膜として十分使用可能であることを示唆している。

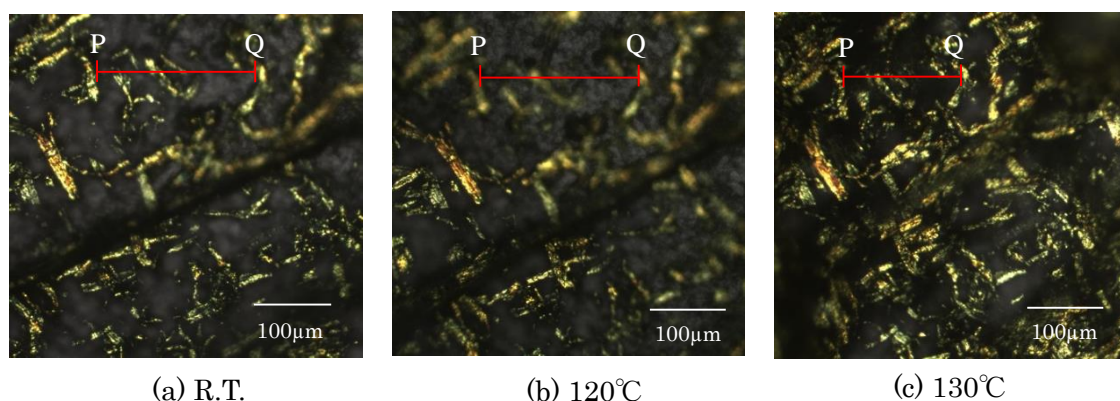
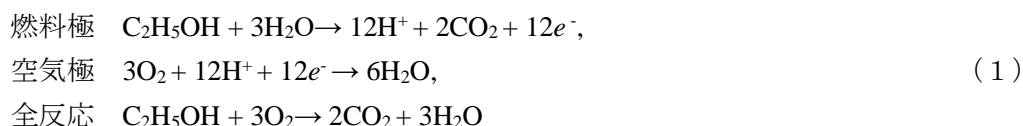


図 1 粘膜下層の温度変化

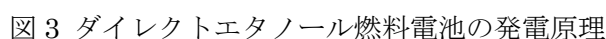
図 2 は本研究で使用したコラーゲン薄膜を電解質としたダイレクトエタノール燃料電池 (bio-DEFC) の構造の模式図を示している。図 2 に示されるように、本研究で用いた bio-DEFC は、バイオ電解質、Pt-C 電極、ステンレスメッシュ、エタノールを導入する容器からなる。バイオ電解質には、粘膜下層由来のコラーゲン薄膜を用い、その膜厚は約 $25\mu\text{m}$ である。Pt-C 電極は直径 4.5ϕ の円盤状で、カーボンシートに Pt-C 粉末を塗布したものである。この Pt-C 電極は、 $60\text{mesh}/\text{cm}^2$ のステンレスメッシュおよび電解質と密着しており、ステンレスメッシュは発生した電子を集電する構造になっている。電解質は Pt-C 電極で挟まれ、電池の心臓部が構成されている。また、燃料であるエタノールは、ポリプロピレン製の容器に入れられており、この容器に開けられた 5ϕ の穴を通して燃料極と電解質と電極と接し、三相界面が実現できるように、電解質と容器はシーリング材で密着している。燃料極の酸素は空気中から直接導入している。



図2に示すように、DEFCの発電には、電解質、白金触媒電極(Pt-C電極)、燃料となるエタノールと酸素が必要となる。白金(Pt)はアルコールからプロトンを取り出す触媒として機能する。白金触媒下において、エタノールの燃料極と酸素極での反応および全反応はすでに知られており、



となる⁽²¹⁾. この反応を模式的に表したものを図3に示す. 図3のように, 燃料極上では, 白金による触媒作用で, エタノールと水から二酸化炭素とプロトンが生成される. 生成されたプロトン



は電解質膜を通して酸素極側に移動し、電子は負荷を通り酸素極に移動する。酸素極では、酸素と酸素極へ達したプロトンと電子が反応して水が生成される。このように、DEFC では、燃料としてエタノールを直接供給することにより、水と二酸化炭素の生成とともに、エネルギーが生成される。ここで、この二酸化炭素はエタノール燃料生成時に吸収した CO_2 と等量であると考えられ、カーボンニュートラルが実現されている。また、燃料として用いるエタノールは液体であり、高圧ガスポンプを必要とせず、水素型の燃料電池に比べて電池の構造が簡単なものとなり、上述のように、「水素ガスに比べて携帯性・可搬性が向上し、取り扱いがより簡便な燃料」といったメリットを有している。

2.4 エタノール濃度の測定

物質の基本的な電気的定数として、誘電率が良く知られている。誘電率は、外部電場の応答により決まる物質固有の定数である。本研究では、この誘電率の特性を利用し、エタノールの濃度を誘電率の値で決定する電極接触法により決定した。図4はエタノール溶液の比誘電率とモル濃度との関係を示している。図4に示されるように、エタノール溶液における低周波数における比誘電率はエタノールの濃度変化に対して単調的に大きく変化することがわかる。したがって、図4を用いれば、溶液の比誘電率を測定することにより、エタノール濃度を得ることができる。測定は、採取したエタノール含有溶液を、面積と厚みを固定した測定セルに導入し、その溶媒の誘電率を測定することにより実施した。誘電率の測定は、ポテンショガルバナスタット (Solartron 1287A) と周波数応答アナライザー (Solartron 1255B) を組み合わせたインピーダンス解析装置を用いて行った。

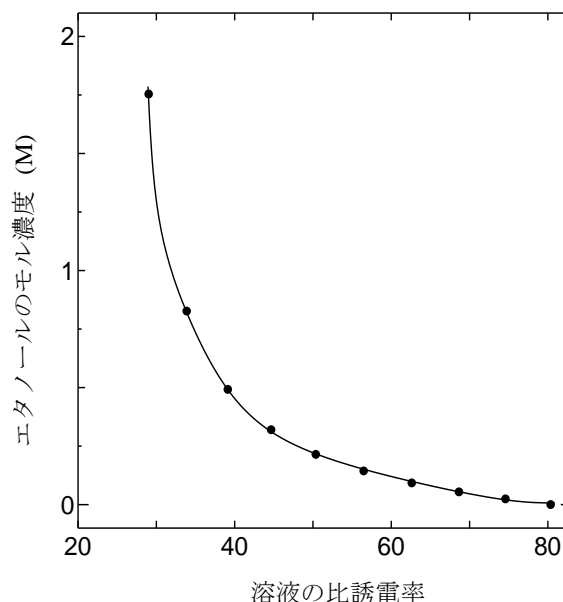


図4 エタノール溶液の比誘電率とモル濃度の関係

2.5 燃料電池特性の測定

燃料電池の主たる特性は、通常、セルから取り出す電流とセル電圧との関係から調べることができる。測定は、室温において、高入力インピーダンスの電子電圧計 (Keithley2100 and 2000, Keithley Instruments Ltd.) を用いて、さまざまなエタノール濃度により行った。本研究における電流密度とセル電圧の測定では、負荷を流れる電流密度の値をコンピュータでコントロールし、そのときのセル電圧を測定することにより実施した。また、燃料電池の出力密度は電流密度とセル電圧の積から算出した。

3. 結果・考察

3.1 バイオ電解質のエタノール透過性

エタノールを燃料として使用するダイレクトエタノール燃料電池 (DEFC) におけるもっとも大きな課題は、エタノールが電解質膜を透過し、セル電圧が低下するといったクロスオーバー現象

である．そこで，コラーゲン電解質が DEFC として使用可能であるかどうか調べるために，エタノール透過性について調べた．図 5 はエタノール透過レート（ $\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ）のエタノール濃度依存性を示している．図 5 に示されるように，ナフィオンにおけるアルコール透過性は高く⁽¹⁶⁾，エタノール濃度の増加とともに増加するが，コラーゲン電解質においては，透過レートは低く，エタノールの濃度を増加させてもほとんど透過しないことがわかる．この結果は，コラーゲン電解質は，DEFC で懸念されている電解質膜のエタノール透過によるクロスオーバーを低減でき，DEFC の電解質として優れたエタノール非透過性を持つことを示唆している．この結果は，図 6 のセル電圧の時間依存性からも見る事ができる．図 6 は 5.09 M のエタノール濃度において測定したナフィオンとコラーゲンを電解質とした燃料電池のセル電圧の時間依存性を示している．図 6 に示されるように，ナフィオンでは，セル電圧は一旦上昇するものの，その後急速に減少することがわかる．この結果はナフィオンでは，エタノールの供給に伴い，エタノールのナフィオン内への浸潤が起これり，その後浸潤したエタノールを液路としてエタノールのクロスオーバーが起こっていると推察される．一方，コラーゲン電解質では，セル電圧はナフィオンで見られるような鋭いピークは観測されず，コラーゲン膜内へのエタノールの浸潤と透過がほとんどないことを示唆している．これらの結果から，コラーゲン電解質はエタノールの浸潤・透過がほとんどない DEFC 電解質となると考えられる．

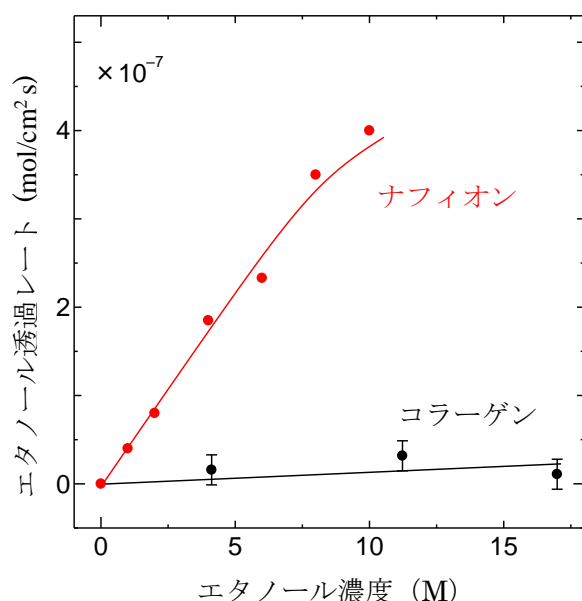


図 5 各電解質膜におけるエタノール透過レートのエタノール濃度依存性

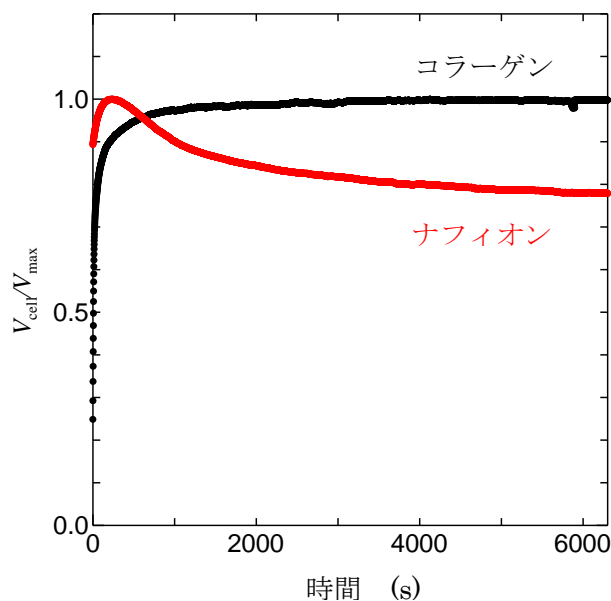


図 6 各電解質膜のセル電圧の時間依存性

3.2 bio-DEFC の発電特性

コラーゲンを電解質膜とした bio-DEFC が実際に発電可能かどうか調べるために，本研究で作成した燃料電池の単セルを 3 個直列につなぎ，デジタル時計の動作について調べた．図 7 はその結果を示している．図 7 に示されるように，bio-DEFC を用いて時計を稼働させることができるこ

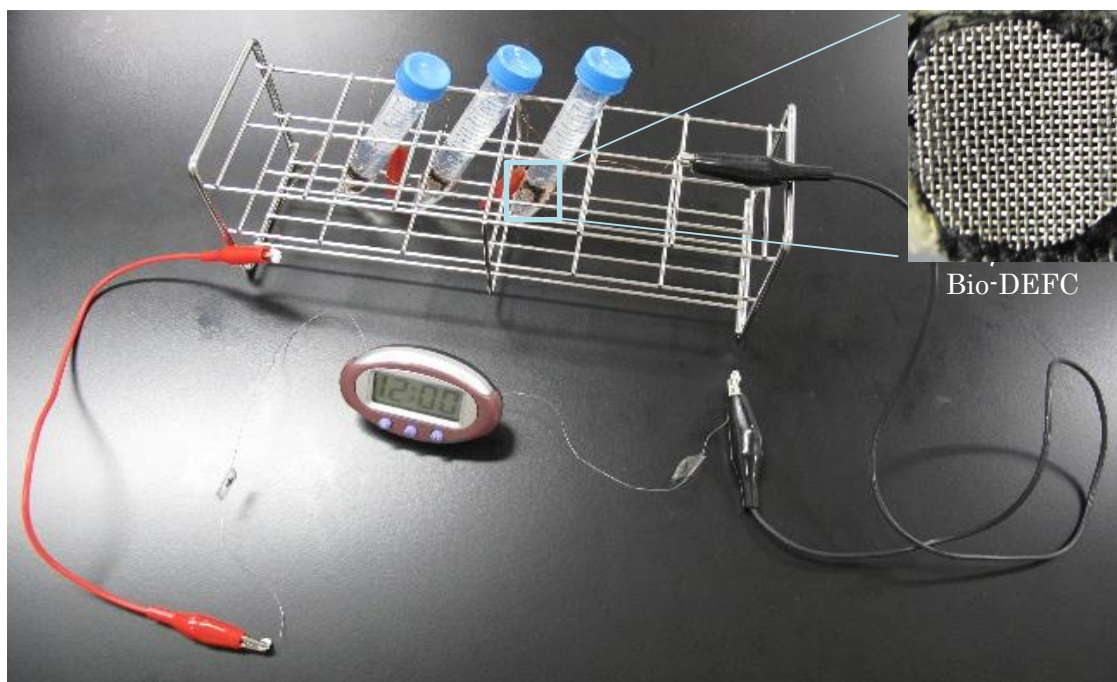


図7 コラーゲンを電解質とした bio-DEFC による時計の稼働

とがわかる．この結果は，コラーゲンは DEFC の電解質として使用可能であることを示唆している．次に，この bio-DEFC の出力特性を調べるために，セル電圧と電流密度の関係について調べた．図 8 はさまざまなエタノール濃度に対するセル電圧と電流密度との関係を示している．図 8 に示されるように，すべてのエタノール濃度に対して，セル電圧は電流密度の増加により減少するといった燃料電池特有の特性を示すことがわかる．また，作成した bio-DEFC のセル電圧と電流密度との関係は，燃料であるエタノールの濃度に強く依存し，エタノール濃度が 5.09 M のときに電流を一番多く取り出すことができることがわかる．このように，本研究で用いた燃料電池では取り出すことのできる電流はエタノール濃度に強く依存し，出力が最適となるエタノール濃度が存在することがわかる．そこで，出力密度と電流密度との関係を算出し，エタノール濃度と出力密度との関係について調べた．図 9 は各エタノール濃度において得られた出力密度の最大値（最大出力密度）とエタノール濃度との関係についてプロットした結果を示している．図 9 に示されるように，最大出力密度は，エタノール濃度 5.09 M のときに最大となることがわかる．この結果は非常に興味深い結果である．水素発生に必要な水に対するエタノールの

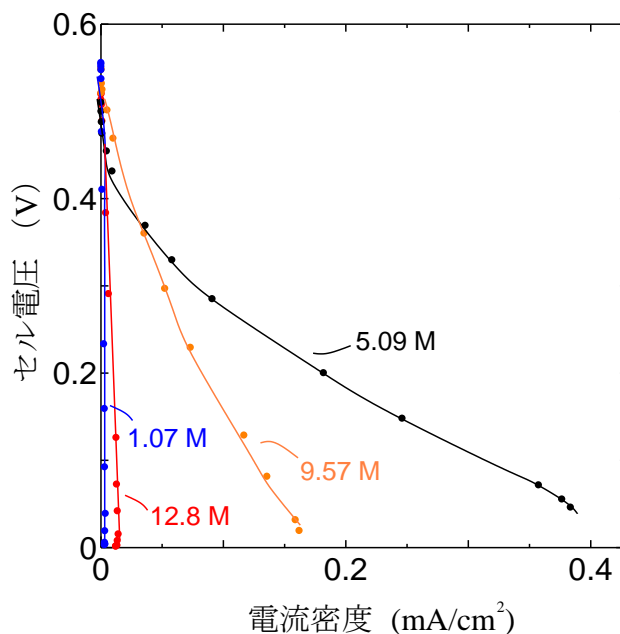


図8 コラーゲンを電解質とした bio-DEFC のセル電圧と電流密度の関係

モル比 γ は、反応式 (1) から $\gamma=1/3$ であることがわかる。一方、ピークが観測されるエタノールのモル濃度 5.09 M における γ は 1.5 となり、反応式 (1) から計算した γ ($=1/3$) と一致しない。この結果は、ピークを与えるエタノール濃度が式 (1) だけに由来するものではないことを示唆している。式 (1) のモル比、すなわち $\gamma=1/3$ でエタノールと水が存在する場合を考えると、反応が起こるとすべての水が失われ、水をはぎ取られたエタノール自身も不安定になると推察される。よく知られているように、エタノールは水を纏った状態で安定であり、エタノールが水と結合しクラスターを形成するときに安定になることが知られている⁽²²⁾。この条件は、水・エタノール間の相互作用が強くなり、粘性係数が最大となる場合であり、このときのエタノール濃度は

40 wt% となることが知られている⁽²²⁾。これを考慮すると、エタノールが安定に bio-DEFC の燃料として機能できる状態は、この安定な状態 (40 wt%) のエタノール 1 モルに対して、式 (1) で示される 3 モルの水がさらに付加された状態と考えられる。すなわち、このときの水の量は、40 wt% の水の量に加えて、式 (1) の反応に必要な水分子を加えた量であり、この状況における水に対するエタノールのモル比 γ を計算すると、 $\gamma=1.3$ となる。この値は、図 9 のピークが観測されるエタノール濃度から求めたモル比 $\gamma=1.5$ と非常に近い。この結果から、bio-DEFC の出力が最大に得られるエタノール燃料の条件は、エタノールが安定な状態で存在しながら、燃料として供給する水を含むことのできる状態と推察される。すなわち、最大出力を得ることのできる燃料濃度は、電解質のクロスオーバーが無ければ、水をまとった安定なエタノールに、さらなる水を添加することにより、安定なエタノールの不安定性を導き、燃料極の反応を促進し、水素を生成できる濃度であると推察される。この結果をさらに詳しく調べるためには、さまざまな電解質とさまざまな燃料との組み合わせに対して実験を実施し、詳細に調べる必要がある。これらの結果については、次のさらなる研究で明らかになるであろう。

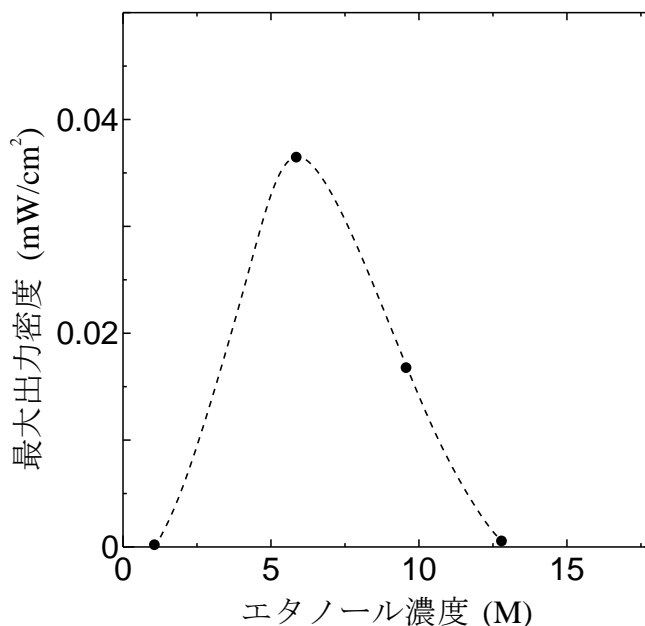


図 9 Bio-DEFC の最大出力密度のエタノール濃度依存性

4. まとめ

本研究では、コラーゲン薄膜を電解質とした DEFC の可能性とその特性について調べた。DEFC の懸念事項である電解質膜におけるエタノールの透過性をコラーゲン薄膜に対して調べた結果、コラーゲン薄膜のエタノールの透過は極めて低く、DEFC 電解質として優れた特性を持つことがわかった。また、コラーゲン薄膜を電解質とした DEFC (bio-DEFC) を作成し、その発電の可能性を調べた。その結果、bio-DEFC による時計の稼働を観測し、発電は可能であることがわかった。さらに、本研究で用いた bio-DEFC の出力密度は燃料であるエタノール濃度に強く依存し、5.09 M のエタノール濃度において高い出力密度が得られることがわかった。このエタノ

ール濃度はエタノールの安定状態を保ったまま、水素の生成反応を実現できる濃度とほぼ一致している。これらの結果を考慮すると、本研究で用いた bio-DEFC のように、エタノールのクロスオーバーがほとんどない DEFC では、燃料の最適濃度は燃料であるエタノールが安定な状態を保ちながら、水素を生成できる濃度であると推察される。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP18K11741 の支援を受けて実施したものである。

参考文献

- (1) J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. New York: Wiley, 2003.
- (2) J.-S. Park, G.-G. Park and S.-D. Yim,, "Performance of solid alkaline fuel cells employing anion-exchange membranes.", *J Power Sources*. **178** (2008) 620–626.
- (3) M. Pareta, S. RoyChoudhury, B. Somaiah, J. Rangarajan, N. Matre, J. Palande, "Methanol reformer integrated phosphoric acid fuel cell (PAFC) based compact plant for field deployment.", *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 14771-14778.
- (4) I. Rexed, "Applications for Molten Carbonate Fuel Cells", *KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering, Doctoral Thesis*, 2014.
- (5) S. Dwivedi, "Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020 (Available online).
- (6) J. A. Asensio, E. M. Sanchez, P. Gomez-Romero, "Proton-conducting membranes based on benzimidazolepolymers for high-temperature PEMfuelcells. A chemical quest", *Chem. Soc. Rev.* **9** (2010) 3210–3239.
- (7) F. Mitlitsky, B. Myers and A. H. Weisberg, "Regenerative Fuel Cell Systems", *Energy Fuels*. **12** (1998) 56–71.
- (8) S. K. Kamarudin, F. Achmad, W. R. W. Daud, "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices", *Int. J. Hydrog. Energy*. **34** (2009) 6902–6916.
- (9) A. Iwahashi, T. Yamada, Y. Matsuo and H. Kawakami, "Novel biofuel cell using hydrogen generation of photosynthesis", *J. Funct. Biomater.* **11** (2020) 81(1)-81(15).
- (10) S. Banerjee, D. E. Curtin, "Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells", *Journal of Fluorine Chemistry*. **125** (2004) 1211-1216.
- (11) Y. Matsuo, G. Kumasaka, K. Saito, S. Ikehata, "Fabrication of solid-state fuel cell based on DNA film", *Solid State Commun.* **133** (2005) 61-64.
- (12) Y. Matsuo, S. Ikehata, "DNA Engineering: Properties and Applications", *Pan Stanford Publishing*, 2017, 59-85 and 309-314.
- (13) Y. Matsuo, J. Hatori, "Fuel Cell Based on Natural Sausage Casing", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. **5** (2011) 562-564.
- (14) Y. Matsuo, H. Ikeda, T. Kawabata, J. Hatori, H. Oyama, "Collagen-Based Fuel Cell and Its Proton Transfer", *Mat. Sci. Appl.* **8** (2017) 747-756.
- (15) T. Kawabata, Y. Matsuo, "Chitin Based Fuel Cell and Its Proton Conductivity", *Mat. Sci. Appl.* **9**

- (2018) 779-789.
- (16) Z. Zakaria, S.K. Kamarudin, S.N. Timmiati, " Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview", *Applied Energy*. **163** (2016) 334-342.
 - (17) K.S. Roelofs, T. Hirth and T. Schiestel, " Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly (ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells", *Mater. Sci. Eng. B*. **176** (2011) 727-735.
 - (18) N. Wongyao, A. Therthianwong and S. Therthianwong, " Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions", *Energy. Convers. Manage.* **52** (2011) 2676-2681
 - (19) Q. Xu, T.S. Zhao, W. W. Yang and R. Chen, " A flow field enabling operating direct methanol fuel cells with highly concentrated methanol", *Int. J. Hydrogen. Energy*. **36** (2011) 830-838.
 - (20) Y. Matsuo, J. Hatori, and H. Oyama, " Proton Conduction and Impedance Analysis in Submucosa Membrane", *Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics*, 2012, World Scientific, 334-339.
 - (21) H. Berg, J. Nyman, P. Erlandsson, P. Johansson, A. Matic, "Direct Ethanol Fuel Cells: Ethanol for our future fuel cells?", *Energiforsk* 2015.
 - (22) A. Wakisaka, " Physicochemical Properties of Aqueous Solutions from the Viewpoint of Cluster Structures Analyzed by Mass Spectrometry", *Bunseki kagaku*. **59** (2010) 743-758.